



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 43 05 368 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C08G 69/10
// C02F 5/12, B01F
17/52, C11D 3/37,
C09K 15/22, A01N
37/44, C23F 11/10

⑯ Aktenzeichen: P 43 05 368.8
⑯ Anmeldetag: 22. 2. 93
⑯ Offenlegungstag: 25. 8. 94

DE 43 05 368 A 1

⑯ Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Groth, Torsten, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE;
Joentgen, Winfried, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE;
Müller, Nikolaus, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihrer Salze

⑯ Polyasparaginsäure und ihre Salze werden aus Maleinsäuremonoammoniumsalz dadurch hergestellt, daß man dieses bei 150°C bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls kontinuierlichen Polymerisation unterwirft und das erhaltene Produkt durch Hydrolyse zu Polyasparaginsäure bzw. einem Salz davon umsetzt.

DE 43 05 368 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06.94 408 034/264

6/31

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihrer Salze durch Umsetzung von Maleinsäuremonoammoniumsalz bei Temperaturen von 150 bis 180°C.

5 Die Herstellung und Verwendung von Polyasparaginsäure (PAS) und ihrer Derivate ist seit langem Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Patente. So kann die Herstellung durch thermische Polykondensation von Asparaginsäure erfolgen (J. Org. Chem. 26, 1084 (1961)).

10 US-A 4 839 461 (= EP-A 0 256 366) beschreibt die Herstellung von Polyasparaginsäure aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Maleinsäureanhydrid wird in wäßrigem Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt. Hierbei muß das Wasser aus der wäßrigen Lösung verdampft werden. Das Monoammoniumsalz wird in der Schmelze bei Temperaturen von 125 bis 140°C zu PAS polymerisiert. Dabei werden technisch schwer zu beherrschende Zähphasen durchlaufen.

15 Aus US-A 4 590 260 (= JP-A 1984(59)-60160) ist bekannt, Aminosäuren zusammen mit Derivaten der Äpfel-, Malein- und/oder Fumarsäure bei 100 bis 225°C einer Polykondensation zu unterwerfen. Gemäß US-

16 A 4 696 981 werden bei derartigen Reaktionen Mikrowellen eingesetzt.

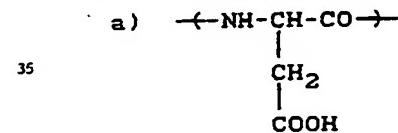
17 In DE-A 22 53 190 (= US-A 3 846 380) wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminosäure-Derivaten, speziell Polyasparaginsäure-Derivaten, beschrieben. Danach werden neben Asparaginsäure auch Maleinsäure-Derivate (Monoammoniumsalz und Monoamid) durch thermische Polymerisation zur Herstellung der Zwischenstufe Polysuccinimid, das seinerseits in geeigneten Lösungsmitteln mit Aminen zu den gewünschten Derivaten umgesetzt werden kann, verwendet.

20 PAS kann u. a. als scale inhibitor und scale deposit remover eingesetzt werden (US 5 116 513). Weitere bekannte Anwendungen sind beispielsweise Waschmittelzusatz (EP-A 391 629) und Knochenersatzmaterialien (EP-A 383 568).

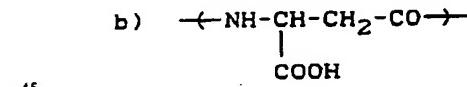
25 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihren Salzen aus Maleinsäuremonoammoniumsalz, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses bei 150°C bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls einer kontinuierlichen Polymerisation unterwirft und das erhaltene Produkt durch Hydrolyse zu Polyasparaginsäure bzw. einem Salz davon umsetzt.

Unter Polyasparaginsäure werden in der vorliegenden Erfindung sowohl die freie Polyasparaginsäure als auch ihre Salze verstanden.

30 Die erfundungsgemäß hergestellte Polyasparaginsäure enthält in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen wiederkehrende Einheiten folgender Struktur:

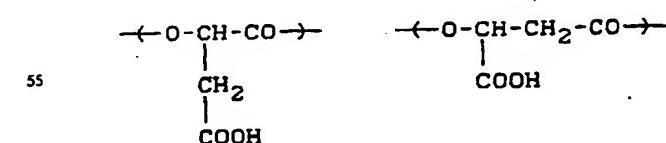


40 und

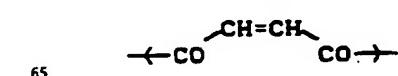


Zusätzlich zu den wiederkehrenden Polyasparaginsäureeinheiten a) und b) können folgende wiederkehrende Einheiten enthalten sein:

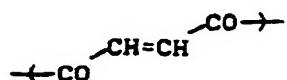
50 c) Äpfelsäureeinheiten der Formel



60 d) Maleinsäureeinheiten der Formel



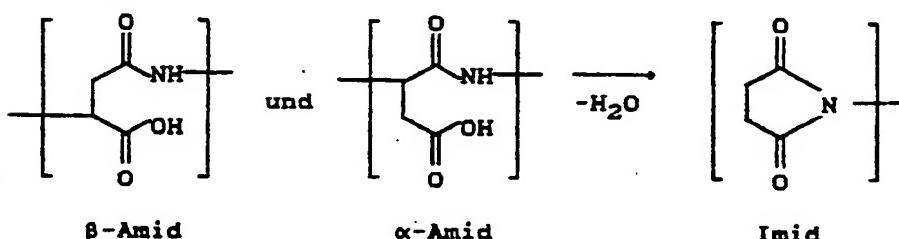
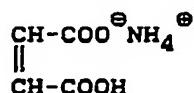
e) Fumarsäureeinheiten der Formel



Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit ^{13}C -NMR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

Im unmittelbar bei der Polymerisation oder Hydrolyse enthaltenen Produkt können sowohl die oben angegebenen wiederkehrenden Einheiten a) und b) als auch gleichzeitig die unter H_2O -Abspaltung hergestellten Imidstrukturen vorhanden sein.

Es wird angenommen, daß bei der erfindungsgemäßen Reaktion folgende Strukturen durchlaufen werden:

HydrolysePolyasparaginsäure(salz)

Die Herstellung von Maleinsäureammoniumsalz an sich ist bereits bekannt z. B. aus EP 256 366.

Das Maleinsäuremonoammoniumsalz wird in einem geeigneten diskontinuierlich (Rührkessel) oder kontinuierlich zu betreibenden Reaktor (Schaufeltrockner, einwellige und zweiwellige Hochviskosreaktoren, z. B. Disco-therm- und All-Phasen-Konti-Geräte der Firma List, Schneckenmaschinen, bevorzugt selbstreinigende Mehrwellenschnecken oder in einem Bandreaktor) einer thermischen Polymerisation mit einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten, bevorzugt 20 bis 180 Minuten mit einer Temperatur von 150 bis 180°C (bevorzugt 160 bis 180°C) gegebenenfalls im Vakuum in ein Polymerisationsprodukt umgewandelt, das durch Lösen in einer Base bei 20 bis 95°C, bevorzugt 40 bis 70°C, besonders bevorzugt 50 bis 70°C in das entsprechende Polyasparaginsäuresalz überführt werden kann. Es ist auch möglich, durch Behandlung mit Säuren oder sauren Ionenaustauschern bereits an dieser Stelle die freie Polyasparaginsäure zu erhalten. Das Produkt wird durch Sprühtrocknung als feines Pulver erhalten.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Salze (z. B. Na-Salz) weisen Eigenschaften eines Dispergier- und Sequestermittels sowie eines Korrosionsinhibitors auf und können anwendungstechnisch entsprechend verwendet werden. Darüber hinaus kann eine antimikrobielle Wirksamkeit d. h. gegen Bakterien und Pilze nachgewiesen werden.

Das hergestellte Polymer zeigt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen z. B. Verweilzeit und Temperatur der thermischen Polymerisation unterschiedliche Kettenlängen bzw. Molekulargewichte nach gel permeationschromatographischer Analyse ($M_w = 500$ bis 10 000, bevorzugt 1000 bis 5000, besonders bevorzugt 2000 bis 4000).

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der erfindungsgemäß hergestellten Polyasparaginsäure, bei dem das Polysuccinimid oder die freie Polyasparaginsäure mit Basen umgesetzt werden. Als Basen können beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide oder Carbonate, insbesondere NaOH, KOH, LiOH verwendet werden. Die Konzentration der verwendeten Base ist nicht kritisch, sie beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% in Form von wäbrigen Lösungen.

Verwendung finden die erfindungsgemäßen Verbindungen insbesondere als Dispergiermittel, Waschmittelzusatz, Sequestermittel, scale inhibitor, als Korrosionsinhibitor vor allem für Messing und als Mikrobizid.

Spezifische Beispiele

1. Herstellung von Maleinsäuremonoammoniumsalz

1470 g Maleinsäureanhydrid = 15 mol MSA und 750 g Wasser werden zusammen vorgelegt und auf 75°C

DE 43 05 368 A1

erwärmt. Nach Kühlung auf Raumtemperatur werden 1020 g 25-%ige NH₃-Lösung – 15 mol NH₃ zugetropft. Bei 85°C wird eine Lösung erhalten, die unter Vakuum zu einem Kristallbrei eingeengt wird. 2124 g (gesamte Kristallbrei-Menge) werden auf ein Trockenblech gegeben und unter Vakuum im Trockenschrank bei 50°C getrocknet. Man erhält 1937 g Maleinsäure-NH₄-Salz mit einem Schmelzpunkt von 168°C, einem Ammonium-Gehalt von 13,2% (13,6% ber.) und einer Ausbeute von 96,7% (aus Kohlenstoff).

2. Herstellung von Polysuccinimid

50 g = 0,376 mol des unter Beispiel 1 hergestellten MS-NH₄-Salzes werden in einem 250-ml-Kolben auf 180°C aufgeheizt. Die entstandene Schmelze wird bei 180°C getempert. Die Temperungszeiten betragen zwischen 15 und 240 Minuten. Die erhaltene Polymermasse (Polysuccinimid) wird pulverisiert und in das Na-Salz umgesetzt.

3. Herstellung von Polyasparaginsäure-Na-Salz

Jeweils 30 g = ca. 0,28 mol des unter Beispiel 2 nach unterschiedlichen Temperungszeiten hergestellten Polysuccinimids (siehe Tabelle 1) werden in ca. 50 ml H₂O suspendiert und bei ca. 60°C mit 50%-iger Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,5 gelöst. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt und das erhaltene Polyasparaginsäure-Na-Salz vollständig getrocknet. Man erhält ca. 39 g. Das Produkt kann als Sequestrier- und Dispergiermittel eingesetzt werden.

4. Tabelle 1 der erhaltenen PAS-Na-Salz-Produkte in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Temperungszeiten

	Produkt	Temperungszeit (min)
	A	15
	B	30
	C	60
30	D	120
	E	240

5. Sequestrieren eines Tensides

Beurteilung der Trübningsintensität einer Alkylbenzolsulfonsäure-Na-Salz-Lösung in Leitungswasser (siehe Tabelle 2)

1 ml 10-%ige Marlon A 375-Lösung wird unter Zugabe von 0,1 g des trockenen PAS-Na-Salzes (Produkte A bis E) und Leitungswasser (Gesamthärte: 14.1) auf 100 ml aufgefüllt. Der Lösung werden je nach Trübningsintensität Noten zwischen 1 und 6 (1 = klare standstabile Lösung, 6 = sofortige Trübung) gegeben. Ohne Zusatz von PAS-Na-Salz trübt sich die Lösung sofort.

6. Dispergieren von Zinkoxid (siehe Tabelle 2)

0,3 g PAS-Na-Salz werden mit 10 g Zinkoxid in 200 ml Leitungswasser (Gesamthärte: 14.1) dispergiert. Die Dispersion wird in einen 250-ml-Meßzylinder gegeben. Nach 3 h werden Proben a 5 ml aus unterschiedlichen Stellen des Meßzylinders (Meßmarken 150 ml und 50 ml) gezogen und der Zinkoxid-Gehalt bestimmt (% d.Th.).

7. Tabelle 2

Sequestrier- und Dispergierwerte der Produkte A bis E

	Produkt	A	B	C	D	E
55	Sequestriernote	1	1	1	1	1
60	Dispergierwert					
	ZnO-Gehalt [% d.Th.] bei					
	150 ml	75	86	94	100	84
65	50 ml	86	99	94	100	89

Patentansprüche

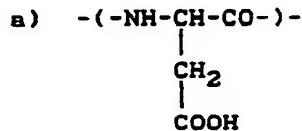
1. Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihren Salzen aus Maleinsäuremonoammoniumsalz, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses bei 150°C bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls kontinuierlichen Polymerisation unterwirft und das erhaltene Produkt durch Hydrolyse zu Polyasparaginsäure bzw. einem Salz davon umsetzt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht der Polyasparaginsäure, bestimmt nach der Gelpermeationschromatographie mit Absoluteichung, 500 bis 10000 beträgt.

3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyasparaginsäure wiederkehrende Einheiten aufweist, die in Form der freien Säure folgender Struktur entsprechen:

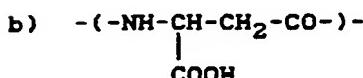
10



15

und

20



25

4. Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäuresalzen gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das gemäß Anspruch 1 erhaltene Polymerisationsprodukt mit einer Base hydrolysiert wird.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -